

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-269705

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月24日

B 01 D 13/00

D-8014-4D

審査請求 未請求 発明の数 4 (全21頁)

⑮ 発明の名称 無機塩含有水溶液から低分子量の有機化合物を分離するのに有用な複合膜

⑯ 特 願 昭62-98487

⑰ 出 願 昭62(1987)4月20日

優先権主張 ⑱ 1986年4月21日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8609653

㉑ 発 明 者 チャールズ・リンダー イスラエル国レホボト、デレチ・ヤブネー 20番

㉒ 発 明 者 マラ・ネマス イスラエル国ネベ・モノソン、ハタマー・ストリート(アブ15) 28番

㉓ 発 明 者 モルデチャイ・ペリー イスラエル国ベタツクーテクバ、カフーザイン・ベニサン・ストリート 4番

㉔ 出 願 人 アリゲナ・アクチエン スイス国ツエーハー4051バーゼル、フライエ・ストラッセル 103番

㉕ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

無機塩含有水溶液から低分子量の有機化合物を分離するのに有用な複合膜

2. 特許請求の範囲

1. 無機塩含有水溶液から低分子量の有機化合物を分離するのに好適な複合半透膜の製造法であつて、

(a) 皮膜形成用有機親水性ポリマー、架橋剤(1)および必要に応じてモノマーイオン化合物を含有する水溶液を、膜支持体の片面に塗布して少なくとも1つのポリマー層を形成し、

(b) 湿れたままの上記ポリマー層の界面に、少なくとも2個の官能基を有する架橋剤(2)の少なくとも1種の有機溶液を接触せしめ、

(c) 上記(b)の生成物を十分な時間乾燥して、膜支持体と不整塗膜からなる複合膜を形成し、上記不整塗膜は少なくとも1つのポリマー層と薄半透架橋皮膜からなり、ポリマー層の上面についたイオン基を含有し、かつ膜支持体と一体に結合してお

り、

(d) 必要に応じて上記(c)の複合膜を、ポリマーとおよび/またはモノマー化合物の未反応基と反応しうる架橋剤(3)を含有する水溶液で処理し、

この方法で使用する上記親水性ポリマー、モノマーイオン化合物および架橋剤(1)~(3)の少なくとも1種は、カチオン基、両性基、または好ましくはアニオン基もしくはアニオン基に変わりうる基を含有しており、さらに、

(e) 必要に応じて上記(d)の複合膜を高温で硬化させる

工程から成ることを特徴とする複合半透膜の製造法。

2. 膜支持体が不整構造のもので、セルロース樹脂、芳香族ポリスルホン類、ポリアクリロニトリル類およびアクリロニトリルを主成分とするコポリマー、ポリアミド類、ポリ塩化ビニル/塩化ビニリデンおよび塩化ビニル/塩化ビニリデンを主成分とするコポリマー、エポキシ樹脂、ポリフェニレンオキシド類、ポリカーボネート類、高分子

複素環式化合物、複素環を一部に含有するコポリマー、ポリ弗化ビニリデン類、ポリテトラフルオロエチレン類、ポリエステル類、ポリアミド類、高分子電解質錯体、ポリオレフィン類、ポリエーテルイミド類、ポリエーテルケトン類、ポリアミドイミド類、ポリイミド類およびこれらの混合物からなる群から選ばれるポリマー物質から成る前記第1項記載の製造法。

3.膜支持体がセルロースアセテート類、ポリアクリロニトリル類、ポリアミド類、ポリ弗化ビニリデン類、ポリテトラフルオロエチレン類、または好ましくは芳香族ポリスルホン類から成る前記第2項記載の製造法。

4.皮膜形成用有機親水性ポリマーが、酸素、硫黄または好ましくは窒素に結合した活性水素原子を含有する前記第1項記載の製造法。

5.有機親水性ポリマーがポリエチレンイミン類、ポリビニルアルコール類および部分エステル化したポリビニルアルコール類、ポリビニルアミン類、ポリビニルアニリン類、セルロース誘導体、ポリ

類、セルロース誘導体、ポリビニルアミン類、ポリビニルアニリン類、ポリピペリジン類、ポリジアリルアミン誘導体、エポキシ化合物を主成分とするアミン変性ポリマー、アミン変性エピハロゲンヒドリン類、スチレンスルホネート(ナトリウム塩)/ビニルアニリンのコポリマー、2-アミノエチルメタクリレート/アクリル酸のコポリマー、ビニルアニリン/ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマー、ビニルアミン/ビニルスルホネートのコポリマー、または好ましくはポリエチレンイミン類である前記第5項記載の製造法。

7.モノマー化合物が、架橋剤(1)~(3)と反応するか、ポリマー層内に荷電基を付与するか、および/またはポリマー層の架橋を改良するのに役立つイオン化合物である前記第1項記載の製造法。

8.モノマー化合物がイオン芳香族のジヒドロキシ、ジメルカプトまたは好ましくはジアミノ化合物である前記第7項記載の製造法。

9.モノマー化合物が、イオン成分としてカルボ

ベンジルアミン類、ポリビニルメルカプタン類、2-ヒドロキシエチルメチルアクリレートもしくは2-アミノエチルメチルアクリレートのポリマー、ポリビニルイミダゾリン類、アミン変性ポリエピハロゲンヒドリン類、ポリジアリルアミン誘導体、ピペリジン環含有ポリマー、アミノポリスルホン類、アミノポリアリーレンオキシド類、エポキシ化合物を主成分とするアミン変性ポリマー、親水性アミン基含有ポリマー、ポリアミド-ポリアミン-エピクロヒドリン縮合生成物、ジシアンジアミド、アミン(アンモニウム)塩およびホルムアルデヒドの縮合生成物、スチレンスルホネート(ナトリウム塩)/ビニルアニリンのコポリマー、2-アミノエチルメタクリレート/アクリル酸のコポリマー、ビニルアニリン/ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマーおよびビニルアミン/ビニルスルホネートのコポリマーからなる群から選ばれる前記第4項記載の製造法。

6.有機親水性ポリマーがポリビニルアルコール

ン酸基もしくはスルホン酸基または第4級アンモニウム基、スルホニウム基もしくはホスホニウム基を含有する、ジヒドロキシ、ジメルカプトもしくは好ましくはジアミノフェニルまたはナフテル化合物である前記第8項記載の製造法。

10.モノマー化合物が1,4-ジアミノ安息香酸、1,4-ジアミノスルホン酸または1,4-ジアミノトリメチルアンモニウムベンゼンプロミドである前記第9項記載の製造法。

11.架橋剤(1)が、非アシル結合ハロゲン原子、エポキシド基、アジリジン基、アルデヒド基、イミデート基、無水カルボン酸基、カルボン酸エステル基、ハロゲンヒドリン基、N-メチロール基もしくは第3級アミノ基、または反応性多重結合(これらの結合または基は更に置換されていてもよい)、またはこれらの組合せからなる群から選ばれる官能性原子または官能基の少なくとも2個を含有する有機化合物である前記第1項記載の製造法。

12.架橋剤(1)が、少なくとも2個の反応性ハロ

ゲン原子を含有するハロゲノジアジン類または2個の反応性ハロゲン原子および必要に応じてイオン基、無水カルボン酸基およびカルボン酸エステル基、ジアルデヒド基、クロロヒドリン基、および非イオンジ、トリもしくはテトラエポキシド基を含有するハロゲノトリアジン類である前記第11項記載の製造法。

13. 架橋剤(2)が架橋剤(1)の官能基を有するもの(但し、架橋剤(2)は水不混和性の中性溶剤に溶解する)であつて、少なくとも2個の官能基を含有する化合物(該化合物はフルオロ、ブロモもしくは好ましくはクロロ原子を含有するトリハロゲノトリアジン類、イソシアネート類、イソチオシアネート類、スルホニルハライド類および好ましくはカルボン酸ハライド類からなる群から選ばれる)である前記第1項記載の製造法。

14. 架橋剤(2)が、官能基としてイソシアネート基、チオシアネート基、スルホニルハライド基もしくはカルボン酸ハライド基またはこれらの混合物の少なくとも2個を含有するハロゲノジアジン

イソシアネートもしくは2-ブチルアミノ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、または合してもしくは連続して使用するトリメソイルクロリドとインフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、ベンゼン-1,3-ジスルホニルクロリド、トルエン-1,3-ジイソシアネートまたは2-ブチルアミノ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンとの混合物である前記第15項記載の製造法。

18. 架橋剤(3)が、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、エポキシド基、アジリジン基、アルデヒド基、イミデート基、無水カルボン酸基、カルボン酸エステル基、ハロゲンヒドリン基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、スルホニルハライド基、カルボン酸ハライド基、N-メチロール基もしくは第3級アミノ基、または反応性多重結合(これらの結合または基は更に置換されていてもよい)、またはこれらの組合せからなる群から選ばれる官能性原子または官能基の少なくとも2個を含有する有機化合物である前記第1項記載の製造法。

類、トリハロゲノトリアジン類または芳族、複素環式、脂環式もしくは脂肪族化合物である前記第13項記載の製造法。

15. 架橋剤(2)が、上記官能基を含有する、ベンゼン類、ナフタレン類またはジフェニルエーテル類、ケトン類、スルホン類、アルキレン類またはアルキリデン類、ピリジン類、ピロール類、フラン類またはチオフェン類、炭素数5~12の脂肪族または脂環式化合物、少なくとも2個の反応性ハロゲン原子を含有するハロゲノジアジン類またはトリハロゲノトリアジン類またはこれらの誘導体である前記第14項記載の製造法。

16. 架橋剤(2)が式(9)~(22)の化合物、トルエン-1,3-ジイソシアネート、ジクロロアルキルアミノトリアジンまたはこれらの混合物である前記第15項記載の製造法。

17. 架橋剤(2)がインフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、トリメソイルクロリド、ベンゼン-1,3-ジスルホニルクロリド、ベンゼンテトラカルボン酸クロリド、トルエン-1,3-ジ

19. 工程(a)の水溶液が補助溶剤と、0.1~80重量%(好ましくは1~30重量%)のポリマー、0.1~10重量%(0.5~10重量%)のモノマー化合物および0.01~10重量%(0.5~10重量%)の架橋剤(1)を含有する前記第1項乃至第18項のいずれか1つに記載の製造法。

20. 工程(b)の有機溶液が0.01~15重量%(0.1~1重量%)の架橋剤(2)を含有し、任意の工程(d)の水溶液が0.1~10重量%(好ましくは0.5~10重量%)の架橋剤(3)を含有する前記第1項乃至第19項のいずれか1つに記載の製造法。

21. 工程(a)、(b)および(d)を常温で行い、工程(a)/(b)間、(b)/(c)間および(c)/(d)間に排水工程を採用し、工程(c)の乾燥を約70~130℃で約5~30分間行い、工程(d)の後に硬化工程(e)で終了する前記第1項乃至第20項のいずれか1つに記載の製造法。

22. 工程(a)~(e)から成る前記第1項記載の製造法。

23. 平板または管状の複合半透膜を製造する前記第1項乃至第22項のいずれか1つに記載の製造法。

24. 無機塩含有水溶液から低分子量の有機化合物を分離するのに好適な複合半透膜であつて、前記第1項乃至第23項のいずれか1つに記載の方法によつて製造される、膜支持体および不整塗膜から成る複合半透膜。

25. 無機塩含有水溶液から低分子量の有機化合物を分離するのに好適な複合半透膜であつて、膜支持体および該支持体の片面に形成した不整塗膜から成り、該不整塗膜は実質的に、皮膜形成用有機親水性ポリマー、およびモノマーイオン化合物および/または架橋剤から形成された少なくとも1つの層、および該層の上面についたイオン基を含有する薄い半透界面架橋皮膜からなり、上記支持体に一体に結合していることを特徴とする複合半透膜。

26. ポリマー層がカチオンまたは両性電荷を含有し、該ポリマー層の上面に設けた薄皮膜が遊離

のアニオン基を含有する前記第25項記載の複合半透膜。

27. 不整塗膜の総厚みが約10~10000nmの範囲にあり、半透架橋薄皮膜の厚みが約1~5000nmの範囲にある前記第24項乃至第26項のいずれか1つに記載の複合半透膜。

28. 無機塩含有水溶液から低分子量の有機化合物を分離する方法であつて、前記第24項乃至第27項のいずれか1つに記載の複合半透膜の片側に無機塩含有水溶液を配列し、該水溶液に液圧を加えて複合半透膜で透過し、該複合半透膜が水溶液の浸透圧より大きくなるようにすることを特徴とする分離方法。

29. 有機化合物の分子量が約300以下、好ましくは150~300である前記第28項記載の方法。

30. 塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウムを含有する水溶液から、分子量300以下の有機化合物を分離する前記第29項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

高水準として公知であり、US特許第4039440号にたとえば塩化ナトリウムに対して90%以上の阻止率を持つ半透膜が記載されている。

これらの複合膜は、水処理および濃縮工業での応用並びに塩(特に塩化ナトリウム)および多数の有機分子の阻止に有用であることが認められている。これらの膜はほとんどのものを阻止するが、これらを実質的に選別するものではない。また一般に認められていることは、かかる膜を使用した場合、硫酸ナトリウムなどの二価の塩は塩化ナトリウムなどの一価の塩よりも高い阻止率を有することである。

また塩を透過し、有機分子を阻止する複合膜も知られている(EP特許出願第56175号、US特許第4259183号参照)。あらゆる場合の阻止は分子量約400を越える有機溶質に対してのもので、塩化ナトリウム透過率は50%以上である。二価イオンの阻止率は50%以上、一般には90%以上である。しかしながら、分子量400またはそれ以下の有機溶質を塩化ナトリウ

### 産業上の利用分野

本発明は無機塩含有水溶液から低分子量の有機化合物を分離するのに有用な複合膜、更に詳しくは、低分子量の有機化合物に対して高い阻止率(rejection)を示し、同時に良好な塩透過率を示す、無機塩などの無機化合物と共に低分子有機化合物を含有する流体(含水)混合物または溶液から、低分子有機化合物を選択的に分離するのに好適な複合半透膜に関する。

### 従来技術と解決すべき問題点

実際問題として、塩化ナトリウムや硫酸ナトリウムなどの塩から低分子量の有機物を分離したり、あるいはその逆の分離を行う必要が少なくない。

これまで最良とされる半透膜は、すべてのものを阻止するか、あるいは分子量400~600以上の有機物から塩化ナトリウムを有効に分離できるかのいずれかである。分子量400以下の有機物から塩化ナトリウムあるいは硫酸ナトリウムの分離を達成するまでには至っていない。

水性流式海水脱塩法の複合膜は、当該分野の最

ムおよび／または硫酸ナトリウムなどの二価の塩から分離する必要がある。この選択透過は、これまでの最高水準の膜でも達成されず、またこれに適合する膜を得る方法もなされていない。

ところで、本発明は塩と有機種の所望の選択透過性を持つユニークな複合隔壁膜を開示する。有機種は約300以下の分子量を有し、その範囲はたとえば150～300にあり、また塩とはハロゲン化アルカリ金属塩(たとえばハロゲン化リチウム、ハロゲン化ナトリウムまたはハロゲン化カリウム、特に好ましくは塩化ナトリウムなどの塩化物)、または硫酸ナトリウムを指称する。

本発明の目的は、無機塩含有水溶液から低分子量の有機化合物を分離するのに好適な改良した複合半透膜の製造法を提供することである。

本発明の他の目的は、選択透過性を改良した複合半透膜を提供することである。

本発明の更に他の目的は、上記複合半透膜を用いて無機塩含有水溶液から低分子有機物を逆浸透で分離する方法を提供することである。

および／またはモノマー化合物の未反応基と反応しうる架橋剤(3)を含有する水溶液で処理し、

この方法で使用する上記親水性ポリマー、モノマーイオン化合物および架橋剤(1)～(3)の少なくとも1種は、カチオン基、両性基、または好ましくはアニオン基もしくはアニオン基に変わりうる基を含有しており、さらに、

(e)必要に応じて上記(d)の複合膜を高温で硬化させる

工程から成ることを特徴とする複合半透膜の製造法を提供するものである。

本発明製造法の操作目的は、膜支持体(限外ろ過用または微孔性支持体)を浸漬および塗布の連続工程で、かつ塗膜を架橋およびイオン電荷または親水性／疎水性(親油性)バランス(HLB)を変える化学反応を組合せて、化学変性することである。

この連続工程に付される上記支持体は、化学変性連続工程を実施設計するように考慮されていなければならない。支持体は実質的に、ほぼ3つの

なお、本発明の他の目的および利点については、以下に詳述する説明から明らかとなろう。

#### 発明の構成と効果

すなわち、本発明は、無機塩含有水溶液から低分子量の有機化合物を分離するのに好適な複合半透膜の製造法であつて、

(a)皮膜形成用有機親水性ポリマー、架橋剤(1)および必要に応じてモノマーイオン化合物を溶解して含有する水溶液を、膜支持体の片面に塗布して少なくとも1つのポリマー層を形成し、

(b)置れたままの上記ポリマー層の界面に、少なくとも2種の官能基を有する架橋剤(2)の少なくとも1種の有機溶液を接触せしめ、

(c)上記(b)の生成物を十分な時間乾燥して、膜支持体と不整塗膜からなる複合膜を形成し、上記不整塗膜は少なくとも1つのポリマー層と薄半透架橋皮膜からなり、ポリマー層の上面についたイオン基を含有し、かつ膜支持体と一体に結合しており、

(d)必要に応じて上記(c)の複合膜を、ポリマーと

区域または区分の不整構造を有している。たとえば、塗膜が設けられた表面は0.5～50nmにわたるナノメートル寸法の細孔を有する。この表面の下区域はスポンジ状の連続気泡層で、この下の支持体の残りは、支持体の裏面へ向かつて大きくなるミクロン寸法の細孔となつている。支持体はこれらの寸法単位に限定されるものではない。

細孔内に位置する塗膜およびスポンジ層は、塩の阻止に著しい影響を及ぼす。従つて、この区域内の物理化学的性質は、塩と水の透過を可能ならしめるように設定しなければならない。塗膜は支持体の表面から10～10000nm以上に延びていてもよい。1～5000nm厚みの塗膜の最上区域にあつて、この最上区域の境界から支持体の表面まで延び、支持体の上部区域に達する塗膜の残り以外は異なる物理化学的性質を有する。この差異は、一定の深さまで浸透する表面の化学反応をコントロールすることによりもたらされる。この塗膜の2つの区域間の区分は、架橋剤の拡散速度および塗膜から界面に拡散するモノマーの拡

散速度によつて調節される断面形を有する。

また半透膜を安定化するため、塗膜全体に架橋剤を含ませることができ、また最上区域の界面架橋剤に重ねることができる。架橋剤は塗膜を安定化するが、また化学構造の機能としてHLB値も変える。イオン基を含有する架橋剤は、親水性およびイオン交換容量を増大する。架橋剤はその親水性基によつて親水性を増大し、疎水性基によつて疎水性を増大する。

本発明複合半透膜の選択透過性は、以下の点から達成される。すなわち、塗膜の最上区域は有機分子を立体的に阻止するよう作用し、一方無機イオンは、細孔寸法のおよび／またはこの区域の官能基の組合せに基づきこの薄い区域および塗膜の残りを横切つて移送され、塩捕捉を増大する。更に、最上区域はカチオン基、両性基または好ましくは過剰のアニオン基（特にスルホン酸基やカルボン酸基）などのイオン基を含有し、ポテンシャルアニオン有機汚染物（foulant）に反撥する。この上部層は比較的密度が高く、荷電を帯び、か

つ塩の通過を可能ならしめるのに十分薄くおよび捕捉を介して透過性であることが重要である。最上層下の塗膜の第2区域の物理化学的性質は、塩および水の移行に対して最小の抵抗を付与するものでなければならない。従つて、塗膜の最上区域は密度の高い帯電層であつて、分子量約150またはそれ以上の有機化合物を阻止する。塗膜の残りは膜支持体の表面に延び、細孔内に達するが、これは最上部以外で定性および定量的に異なつて変性（架橋）しており、塩捕捉の特性を持つ基を含有する。この層はまた高い水通過を可能ならしめるものでなければならない。この層は最上層より厚みが大きいので、通常狭い範囲で化学変性（架橋）されている。

好ましい支持体は、1～100nmの細孔を持つ不整多孔性物質（膜、特に限外透過膜または微孔性膜）である。支持体はたとえば、ポリエーテルスルホン（Victrex PES、登録商標）などのポリスルホンをN-メチルピロリドン（NMP）に溶解し、これを不織基材に0.2mmで流延し、

水浴でゲル化することにより製造される。得られる膜は、たとえば5～60nm（平均約20nm）の細孔を含有する。また好ましい膜はその水流量（flux）で特徴づけることができる。好ましくは10～200000 $\text{l}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ （1パール）の水流量が採用されてよい。この範囲を逸脱する流量では、最終の変性半透膜の流量が小さすぎたりあるいは阻止率が低すぎる結果となる。

不整支持体の膜物質は、セルロース樹脂、芳香族ポリスルホン類、ポリアクリロニトリル類およびアクリロニトリルを主成分とするコポリマー、ポリアミド類、ポリ塩化ビニル／塩化ビニリデンおよび塩化ビニル／塩化ビニリデンを主成分とするコポリマー、エポキシ樹脂、ポリフェニレンオキシド類、ポリカーボネート類、高分子複素環式化合物、複素環を一部に含有するコポリマー、ポリ弗化ビニリデン類、ポリテトラフルオロエチレン類、ポリエステル類、ポリアミド類、高分子電解質錯体、ポリオレフィン類、ポリエーテルイミド類、ポリエーテルケトン類、ポリアミドイミド

類、ポリイミド類およびこれらの混合物の中から選ばれてよい。

好ましいポリマーはセルロースアセテート類、ポリアクリロニトリル類、ポリアミド類、ポリ弗化ビニリデン類またはポリテトラフルオロエチレン類および好ましくは芳香族ポリスルホン類である。

これらのポリマーの芳香族成分は、カルボキシル、エステル基、スルホン酸基、アミノ、ニトロ、第4級アンモニウム基、ハロメチレート基、ハロエチレート基、またはハロホルミレート基で誘導化されていてもよい。

膜（支持体）の流延は、特許文献に記載の流延方法のいずれかで行うことができる（たとえばUS特許第4029582号、GB特許出願第2000720号、US特許第3556305号、第3615024号、第3567810号参照）。このようにポリマーまたはその誘導体は、適当な溶剤（1種または混合物）、たとえばN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド（

DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ヘキサメチルホスホルアミド、N,N-ジメチルアセトアミドまたはジオキサランに溶解することができ、またこれらの溶剤は、膜組織並びにその流量および阻止率特性を変更または変性するため、補助溶剤、不完全溶剤、非溶剤、塩、界面活性剤または電解質を含有または含有していなくともよい。これらの含有物としては、たとえばアセトン、エタノール、メタノール、ホルムアミド、水、メチルエチルケトン、トリエチルホスファート、 $H_2SO_4$ 、 $HCl$ などの酸、脂肪酸と糖アルコールまたはそのエチレンオキシド付加物との部分エステル、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩化カリウム、塩化亜鉛、塩化カルシウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、過塩素酸マグネシウム等が挙げられる。

流延溶液を公知の方法で、たとえば多孔性フィルターによる加圧ろ過または遠心分離によつてろ過し、次いでガラス、金属、紙、プラスチックな

どの基材(担体)上に流延し、該基材から流延フィルム(膜)を剥離する。しかしながら、多孔性基材物質に流延し、膜を剥離しないことが好ましい。かかる多孔性基材としては、セルロース樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリ塩化ビニルおよびそのコポリマー、ポリスチレンおよびポリエチレンテレフタレート(ポリエステル類)、ポリ弗化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンおよびガラス繊維などの有機材料の不織布または織布であつてよい。かかる膜は別法として、中空ファイバーまたは管状に作ることができ、これは実用上の基材を要しない。

支持体を流延する場合流延溶液中のポリマー濃度は、その分子量の機能や添加剤に応じて5~80重量%、好ましくは10~50重量%、最も好ましくは15~30重量%で選定すればよい。流延温度は流延溶液におけるポリマーの機能、その分子重量並びに補助溶剤および添加剤に応じて-20~+100℃である。かかるポリマー流延溶液は、当業者にとつて周知の方法で上述の基材に塗布す

ることができる。湿潤皮膜は $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$  nmで選定すればよい。好ましい範囲は $5 \times 10^4 \sim 8 \times 10^5$  nmで、最も好ましい範囲は $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$  nmである。次いで湿れた皮膜および支持体を、周囲条件または高温もしくは減圧またはこれらのいずれかの組合せ下の部分蒸発工程(5秒~48時間)に付した後、直ちに溶剤のゲル化浴に浸漬せしめる。この浴は通常、温度0~70℃の水、または水と少量の溶剤(たとえばジメチルホルムアミド(DMF)またはN-メチルピロリドン(NMP))および/または界面活性剤(たとえばドデシル硫酸ナトリウム(SDS))の混合系である。一般に使用されるゲル化浴の例は、4℃の水/0.5% SDSである。膜形成の他の方法としては、水または他の溶剤に浸出する成分を含有するポリマー溶液を流延し、乾燥した後浸漬する。浸漬後、浸出物質を除去すると多孔性膜が得られる。

3番目の方法として、浸出物質を含まないポリマー溶液を流延し、乾燥すると、ポリマー物質/

溶剤の組合せの物理化学的性質によりまたは細孔を作る後の化学反応によつて多孔性膜が得られる。なお、これらの方法の全てを採用して、次の変性(塗膜形成)のための膜を形成することができる。

親水性ポリマー(塗膜用ポリマー)を用い、これを半透膜支持体に塗布する。支持体上に存在する塗膜は1つまたは2以上でもよく、好ましくは1または2つの親水性ポリマーの塗膜である。好ましい親水性ポリマーは多官能性オリゴマーまたはポリマーであつて、酸素、硫黄または好ましくは窒素原子に結合した活性水素原子を含有する。窒素原子は脂肪族(非環式または環式)、芳香族または複素環式アミノ基(これらは第1級、第2級または第3級であつてよい)として存在しうる。あるいは他の親水性ポリマーとして、あまり好ましくないが、ヒドロキシルまたはチオ官能のポリマーであつてもよい。これらポリマーの具体例としては、ポリエチレンイミン類(M.W. 150~200000)、ポリビニルアルコール類および部分エステル化したポリビニルアルコール類、ポリ

ビニルアミン類、ポリビニルアニリン類、セルロース誘導体、ポリベンジルアミン類、ポリビニルメルカプタン類、2-ヒドロキシエチルメチルアクリレートもしくは2-アミノエチルメチルアクリレートのポリマー、およびヨーロッパ特許出願(E P-A)第10425号に記載のポリマー、ポリビニルイミダゾリン類、アミン変性ポリエハロゲンヒドリン類(GB特許第1588807号に記載)、ポリジアリルアミン誘導体、ビペリジン環含有ポリマー(GB特許第2027614号に記載)、アミノポリスルホン類、アミノポリアリーレンオキシド類(アミノエチル化ポリフェニレンオキシド)、エポキシ化合物を主成分とするアミン変性ポリマー、親水性アミン基含有ポリマー、ポリアミド-ポリアミン-エピクロヒドリン縮合生成物、ジシアンジアミド、アミン(アンモニウム)塩およびホルムアルデヒドの縮合生成物(US特許第3290310号)、ステレンスルホネート(ナトリウム塩)/ビニルアニリンのコポリマー、2-アミノエチルメタクリレート/

アクリル酸のコポリマー、ビニルアニリン/ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマーおよびビニルアミン/ビニルスルホネートのコポリマーである。

上記ポリマーとして、他のモノマー単位を含有するコポリマーもしくはポリマー、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーであつてもよい。それらがコポリマーの場合、他のモノマー単位はイオン基( $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_3$ )を含有または含有していなくともよい。また本発明にあつては、E P-A第31730号、第72002号および第56175号に記載の塗膜ポリマーを使用してもよい。

好ましいコポリマーの具体例は上述のコポリマーであつて、たとえばステレンスルホネート(ナトリウム塩)/ビニルアニリン、2-アミノエチルメタクリレート/アクリル酸、ビニルアニリン/ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドまたはビニルアミン/ビニルスルホネート)が挙げられる。

好ましいポリマーは、ポリエチレンイミン類、ポリビニルアルコール類、セルロース誘導体、ポリビニルアミン類、ポリビニルアニリン類、ポリビペリジン類、ポリジアリルアミン誘導体またはエポキシ化合物もしくはエピハロゲンヒドリン類を主成分とするアミン変性ポリマー並びに上記例示のコポリマーである。

特に好ましいポリマーは、脂肪族(非環式または環式)ポリアミン類である。その一例はポリエチレンイミンである。分子量の範囲は通常、150~2000000、好ましくは1000~200000、最も好ましくは10000~70000である。低分子(150~1000)のポリマーまたはオリゴマーを使用しうるが、最終膜の溶質阻止率の向上は、高分子のポリマーを用いた場合は大きくはない。

他の好ましい場合として、多官能性架橋剤との反応のため、反応性官能基(たとえば $-\text{NH}_2$ 基または $-\text{OH}$ 基)と共にカチオン基およびアニオン基の両方を含有する水可溶性の両性またはブロッ

クモザイクポリマーが、混合荷電膜を形成するのに有用である。これらの膜は、比較的分子量の有機溶質から塩を分離するのに特に有用である。かかる塗膜ポリマーの具体例は、ポリ(ビニルアミン/ビニルスルホネート)または部分第4級化誘導体である。

上記塗膜ポリマーの溶剤として水が好ましいが、他の溶剤、たとえば低分子量のアルコール類やケトン類もそれ単独または水と組合せて使用することができる。ポリマー濃度の範囲は通常0.1~80重量%であるが、好ましくは1~30重量%、最も好ましくは0.1~15重量%である。液状ポリマーを溶剤を使用せず、純分100%の物質としても使用することができる。

最適の阻止率および流量特性を達成するのに必要なポリマー濃度は、ポリマーの分子量、分子大きさ、支持体膜の多孔度および細孔寸法、温度、浸漬時間、pHおよび後続洗浄工程に機能する。膜浸漬中のポリマー溶液の温度は、0~90℃で選定されてよい。最適温度は吸着速度に機能する。



浸漬時間は、温度、pH値、濃度並びに塗膜ポリマーの分子量および溶解性に依りて、1分〜48時間で選定されてよい。

少なくとも1つの層が形成されるように塗布を行うが、これは2つまたはそれ以上もの層が存在していてもよいことを意味し、最も好ましくは1つのポリマー層である。

塗膜ポリマーに加えるモノマーイオン化合物は、1またはそれ以上の重要な機能を果たすことができる。かかる化合物は塗膜層の架橋、および/または塗膜内への荷電基の付与および/または架橋剤との反応を助成しうるもので、それ自体は界面重合/架橋反応の前に反応しない。上記架橋剤を、塗膜を浸透する溶剤、または水不混和性溶剤中で塗膜に適用されてよく、この場合後者の適用によつて界面架橋および/または重合縮合反応が起る。塗膜層に加えるモノマー化合物(反応性縮合モノマー)は、塗膜を安定化したりおよび/または所望の選択性(選択透過性)に要求される物理化学的性質を変性するのに役立つ。しかしながら、架

ミノスルホン酸(DABS)および1,4-ジアミノトリメチルアンモニウムベンゼンブロミドである。一定の水溶解度を持つ脂肪族ジアミン類も使用しうる。

本発明の実施にあつて、親水性および/またはイオン性の架橋剤を用いることが好ましい。すなわち、塗膜ポリマーを変性する架橋剤(1)は少なくとも2個の官能基を含有し、イオンまたは非イオン性のものであつてよい。それらの官能性(反応性)基は同一もしくは異なるものであつてよい。それらは架橋性を有し、塗膜ポリマーとの少なくとも2つの化学結合を構成する。架橋剤は一般に、水性媒体から親水性ポリマーと共に適用される。あるいは任意的に別工程で適用しうるが、これは好ましい方法ではない。

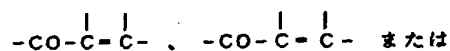
これらの架橋剤は少なくとも2個の官能性原子または官能基によつて反応性を有し、かかる原子または基としては非アシル結合ハロゲン原子、エポキシド基、アジリジン基、アルデヒド基、イミデート基、無水カルボン酸基、カルボン酸エステ

橋剤またはモノマー化合物は疎水性が高すぎて水流量を下げるような構造をもたらしものであつてはならない。あるいは塗膜の物理化学的性質を変動せしめ、塩溶質に対する阻止率を増大するものであつてはならない。一般にモノマーは親水性である。

いわゆるモノマー化合物はたとえば、ジヒドロキシ、ジメルカプトまたは好ましくはジアミノフェニルもしくはナフチルなどの芳香族化合物であつて、カルボン酸基もしくはスルホン酸基(反応状態下アニオン種 $\text{-COO}^\ominus$ および $\text{-SO}_3^\ominus$ として存在)、第4級アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基などのイオン(アニオンまたはカチオン)成分を含有する。

かかる有用なモノマーの具体例は、2,6-ジアミノピリジン、1,4-ビペリジン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノフェノール、ベンジジンおよび4-メトキシ-m-フェニレンジアミンのイオン誘導体である。特に有用なものは、1,4-ジアミノ安息香酸(DABA)、1,4-ジア

ル基、ハロゲンヒドリル基、N-メチロール基もしくは第3級アミノ基、または反応性多重結合(これらの結合または基は更に置換されていてもよい)、またはこれらの組合せからなる。架橋剤化合物はたとえば、更に置換基(ハロゲン原子、カルボン酸基)を付加することができる多重結合として、



$\text{-SO}_2-\overset{\overset{|}{|}}{\text{C}}=\overset{\overset{|}{|}}{\text{C}}-$  の基を含有する。多官能性化合物は脱離可能な基として、第3級アミンの形で分離する第4級アンモニウム基、たとえばトリメチルアンモニウムもしくはピリジニウム基またはスルホニウム基を含有することができる。しかしながら、それらはアニオン(脱離可能原子)の形で分離する基を持つ置換基を含有することが好ましく、また反応性基として反応性ハロゲン原子を含有することが好ましい。これらの脱離可能基は、たとえば飽和脂肪族ラジカル中の $\text{-SO-}$ または $\text{-SO}_2-$ 基などの求電子性基の影響によつて反

応性を有する。またそれらは、 $\text{N}^{\oplus}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv$

基中などの第4級窒素原子の影響によつて、または芳香族ラジカル $\sigma$ -位や $p$ -位の求電子性基（たとえばニトロ基、ヒドロカーボンスルホニル基またはヒドロカーボニル基）の影響によつて、またはハロゲノトリアジンまたはハロゲノピリミジンラジカルにおける環中第4級窒素原子に隣接する環中炭素原子への結合によつても反応性を有する。

なお、ここで“非アシル結合”ハロゲン原子とは、架橋剤として有用でかつ $-\text{COC}\equiv$ または $-\text{SO}_2\text{C}\equiv$ 基などのアシルハライド基（“アシル結合ハロゲン原子”）を含有する芳香族化合物並びにトリハロトリアジン類（クロロ、ブロモおよび/またはフルオロ原子を含有）を排除する意味である。これらの化合物を排除するのは、その高い反応性により塗膜ポリマーが支持体上に塗布される前に、該ポリマーと化学反応を起すためである。

架橋剤(1)として特に有利な多官能性化合物は、

ジンまたは2,4,6-トリプロモピリミジンなどの、少なくとも2個の同一もしくは異なる反応性ハロゲン原子を含有するピリミジン類（その5位が更にアルキル、アルケニル、フェニル、カルボキシル、シアノ、ニトロ、クロロメチル、クロロビニル、カルボアルコキシ、カルボキシメチル、アルキルスルホニル、カルボキシアミドまたはスルホンアミド基、好ましくは塩素、臭素または弗素などのハロゲンで置換されていてもよい）が有利である。特に好適なハロゲノピリミジン類は、2,4,6-トリクロロピリミジン、2,4,5,6-テトラクロロピリミジン、更にトリアジン類の場合に述べたものに類するピリミジン類の誘導体（アルキル、アルカノールおよびアルコキシの炭素数1~6、アルケニルの炭素数2~6）である。

これらの反応性（多官能性）化合物について精選する者であれば、ここで述べた考えが上記のトリアジン類やジアジン類（ピリミジン類）に対してのみ適用しうるばかりでなく、これらに関連する環式化合物等についても適用しうることを理解

イオンまたは非イオン環式カルボン酸イミドハライド類（トリハロトリアジン類を除く）、特に少なくとも2個の反応性置換基を含有するハロゲノジアジン類または2つの反応性置換基（ハロゲン原子）を含有するハロゲノトリアジン誘導体、並びに非イオン性のジ、トリもしくはテトラエポキシド類（ポリエポキシド類）である。テトラクロロピリミジン、特に2つのクロロ原子を含有するシアヌル酸クロリド誘導体が特に有利であることが認められている。

使用される環式カルボン酸イミドハライド類は、炭素原子に結合した2つの同一もしくは異なるハロゲン原子を含有する $s$ -トリアジン類の初期縮合物、たとえばシアヌル酸クロリド、シアヌル酸フルオリドまたはシアヌル酸ブロミドと、水、アンモニア、脂肪族アミン類（アルキルアミン類）、芳香族アミン類（アニリン類）、アルカノール類、アルキルメルカプタン類、フェノール類またはチオフエノール類から得られる縮合物、2,4,6-トリクロロピリミジン、2,4,6-トリフルオロピリミ

ジン類、キノキサリン類、キナゾリン類、フタールアジン類、ベンズチアゾール類およびベンゾキサゾール類、ピリダゾニル類、並びに尿素およびメラミン誘導体などの少なくとも2個の反応性置換基を含有する他の化合物、更にはアジリジン類、酸無水物、ジアルデヒド類、クロロヒドリン類、活性化エステル類、ハロゲン化アクリル酸もしくはメタクリル酸またはアミドなどのオレフィン二重結合含有化合物、またはビニル化合物、炭素数2~4のハロゲノアルキル（シクロアルキル）カルボン酸またはアルキルスルホニルもしくはアルキルアミノスルホニル基含有化合物から誘導される環式化合物が挙げられる。

好ましい多官能性イオン架橋剤(1)は、トリアジンルまたはピリミジニル化合物のイオン誘導体である。ハロゲノトリアジニルおよびピリミジニル並びに他の反応性基を含有する反応性アゾ染料は、このクラスに属し、上記機能を持つ非着色化合物として作用する。

イオン反応性染料は、各種のカテゴリーに属す

ることができ、たとえば必要に応じて金属錯体の形状のアントラキノン、ホルマザン (formazan) または好ましくはアゾ染料が挙げられる。好適な反応性基 (染料の一部) としては、カルボン酸ハライド基、スルホン酸ハライド基、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸もしくはアミドのラジカル (たとえばアクリル酸、メタクリル酸、 $\beta$ -クロロアクリル酸、 $\beta$ -ブromoアクリル酸もしくはアクリルアミドのラジカル、好ましくはクロロ酢酸、 $\alpha, \beta$ -ジクロロプロピオン酸もしくは $\alpha, \beta$ -ジブromoproピオン酸などの低ハロゲン-アルキルカルボン酸のラジカル)、トリもしくはテトラフルオロシクロブタンカルボン酸などのフルオロシクロブタンカルボン酸のラジカル、ビニルスルホン基またはカルボキシビニル基などのビニルアシル基含有ラジカル、エチルスルホニル基 ( $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) またはエチルアミノスルホニル基 ( $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OH}$ ) 含有ラジカル、およびジハロキノキサリン類残基、ジハロピリダゾニル、ジハロフタールア

$-\text{CONH}-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-$  (Ar はフエニレンまたはナフチレン) を介して染料に結合したクロロベンゾチアゾール、5-クロロ-4-メチル-2-メチルスルホニル-ピリミジニル、ビニルスルホニル、 $\beta$ -スルファトエチルスルホニル、 $\beta$ -スルファトエチルアミノスルホニル、 $\beta$ -クロロエチルスルホニルまたは $\beta$ -スルファトプロピオンアミドである。

またスルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) またはカルボキシ基 ( $-\text{COOH}$ ) (これらの基はいずれもアルカリ金属塩 (ナトリウム塩) などの塩形状で存在してもよい) および反応性基としてジクロロトリアジニル、2,4-ジクロロピリミジニル、ビニルスルホニル、 $\beta$ -スルファトエチルスルホニル、 $\beta$ -クロロエチルスルホニルまたは $\beta$ -スルファトエチルアミノスルホニルラジカルを含有する反応性アゾ染料も使用することができる。

またジエポキシドおよびポリエポキシドも共に好ましい。たとえば、ブタン-1,4-ジグリシジルエーテル (ジエポキシド)、トリエポキシドと

ジニル類残基、ハロベンゾチアゾール類残基、好ましくはハロゲン化ピリミジン類または1,3,5-トリアジン類 (たとえばジハロトリアジン類、2,4-ジハロピリミジン類または2,4,6-トリハロピリミジン類) 残基などのハロゲン化複素環ラジカルが挙げられる。好適なハロゲン原子は弗素、臭素、特に塩素原子である。

架橋剤(1)が含有しうるイオン基は、たとえばスルファト基、スルホン酸基、カルボン酸基、第1、第2もしくは第3級アミノ基と水系から形成されるアンモニウム基、あるいは第4級アンモニウム基、さらにまたホスホニウム基またはスルホニウム基である。特にスルホン酸基を有する物質や第4級アンモニウム類の場合に、有利な結果が得られる。

イオン架橋剤(1)に存在する好ましい反応性基は、ジクロロトリアジニル、2,4-ジクロロピリミジニル、2,3-ジクロロキノキサリン-6-カルボニル、4,5-ジクロロピリダゾニルプロピオニル、1,4-ジクロロフタールアジン-6-カルボニル、

してグリセロールとエピクロヒドリンの縮合物、テトラエポキシドとして後記式(5)のエポキシド、およびポリエポキシドとしてポリアミド-ポリアミノ-エピクロヒドリン樹脂が挙げられる。

同様に有用なものは、これらグリセロール化合物のクロロヒドリン誘導体であつて、加熱またはpH調整によつて反応する。

有効な架橋剤は化学結合を形成しうるが、またイオン基の静電相互作用、およびポリマー機能のキレート化または配位によつて、金属イオンとも作用する。好ましい架橋型式は共有結合を介するものであるが、他の2つの型式も使用しうる。幾つかの場合は、単一成分の適用によつて3つの架橋型式の全てが効果的に採用でき、またこれは2または3つの異なる化合物 (たとえば反応性染料と金属塩) の連続または平行適用によつても可能である。

キレート化または配位結合を介して上記皮膜を架橋するのに適用しうる多価金属塩は、たとえば $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$  である。これらの

塩はそれぞれ単独または組合せて、あるいは共有（イオン）結合化合物と併用して適用することができる。

イオンまたは非イオン架橋剤(1)とモノマーイオン化合物は合して、0.02～20%（好ましくは0.11～20%）水溶液（懸濁液）で塗布された親水性ポリマーに、あるいは反応性をコントロールすれば塗膜ポリマー含有溶液内に適用することができる。架橋剤は0.01～10%の量、モノマーイオン化合物は0.01～10%、好ましくは0.1～10%の量である。好ましくはこれらの溶液は、0.01～10重量%または0.5～10重量%または0.5～5重量%の架橋剤(1)および0.1～10重量%のモノマー化合物を含有する（%は溶液全重量に対する割合である）。約0.05～25ミリ当量/gの架橋剤(1)が膜のポリマー皮膜中に存在（結合）しうる。

非イオン架橋剤(1)は通常、イオン架橋剤と共に使用される。この場合、最初にイオン架橋剤を用いた後非イオン架橋剤を用いるのが好ましい。塗

の水溶液における濃度を約0.5～3%にすることができ、20～35℃の温度で2～60分にわたって吸着を行い、pHを4～8とすることができる。次いで吸着を水溶液にて行うことができ、そのpH値は9～12に調整されており、反応時間は約30分が可能である。なお、pH値は所定の無機塩基（炭酸ナトリウム）または有機塩基を用いて所望値に調整する。

いつたん工程(a)で塗布を行った後は、所定の有機溶質の阻止を可能ならしめ、かつ塩分子を通過せしめるため、そして密な汚れないスキン膜を発現するために、その上層面を変性しなければならない。塗膜の目的は、不整支持体の細孔を通るイオンの流れを調節し、架橋剤(2)の適用によつて要求される物理化学的性質を持つ薄い半透架橋皮膜の形成を可能ならしめる種々の物質を付与するためである。この機能は不整支持体によつては達成しえず、それは支持体が分子層で十分に均一でないためであり、また塩を移送せしめるのに調整しなければならない。その細孔内の塗膜物質を、

膜ポリマーに既にイオン基（アニオン基または両性ポリマーの如きアニオンおよびカチオン基）が存在する場合、膜の表面に他の電荷を加える必要がない。非イオン架橋剤による架橋工程で十分である。

イオン剤は、膜表面および／または細孔に陽または陰荷電（イオン）基を導入したり、膜を架橋するのに役立ち、これは1または2段階で起る。

1段階法とは、電荷携帯化合物といわゆる固着剤（たとえば水酸化アルカリ金属などの無機塩基または有機塩基）を1浴で使用することを意味する。

2段階法は、電荷携帯化合物を吸着する最初の工程と、次の別反応溶液での固着工程（架橋剤と塗膜ポリマーの化学反応）から成る。この2段階法が好ましい。何故なら、一方において、吸着溶液中の多官能性化合物の濃度を低く保持することができ、かつこの種の溶液は任意的に数回使用することができること、他方、全反応時間が1段階の場合に比べて短いことによる。

2段階法では、たとえば架橋剤(1)（反応性染料）

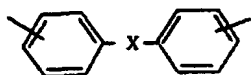
塗膜の最上部のみを変成する工程ではそのように適合させることができない。従つて、表面層のポリマーおよび塗膜内の反応性（縮合）モノマーと反応する官能基の少なくとも2個を含有する架橋剤(2)の有機溶液を、まだ湿れたままのポリマー層(1)に接触せしめることにより、塗膜の上面の変性を行う。この層の厚み、架橋の塗膜への拡散程度およびモノマー化合物の界面層への拡散程度に応じて決定される。

最上層を変性する架橋剤(2)は、架橋剤(1)として使用される化合物の中から選択されてよいが、水不混和性有機中性溶剤に溶解すること、加えて少なくとも2個の官能基を含有する化合物であることが条件である。これらの化合物としては、フルオロ、プロモまたは好ましくはクロロ原子を含有するトリハロゲンオトリアジン類、イソシアネート類、イソチオシアネート類、スルホニルハライド類および好ましくはカルボン酸ハライド類から選ばれる。

好ましい架橋剤(2)は、官能基としてイソシアネ

ート基、チオシアネート基、またはスルホニルハライドもしくはカルボン酸ハライドまたはハロゲンもしくはトリアジンの如き反応性ハロゲン原子の少なくとも2個を含有する、芳族、複素環式、脂環式または非環式化合物である。

芳香族構造としては、ベンゼン核、ナフタレン核または式：



(Xは-O-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-、  
C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-などのC<sub>1</sub>~4のアル  
キレン、または-CH=CH-などのC<sub>2</sub>~4のアル  
キリデン)

のジフェニルエーテル、ケトン、スルホン、アル  
キレンもしくはアルキリデンが好ましい。複素環  
式構造はピリジン核、ピロール核、フラン核また  
はチオフエン核を包含する。脂肪族化合物は上記  
官能基を含有する炭素数5~12のものが好まし

ルコキシ、フェニルおよびアルキル誘導体(これ  
ら誘導体のアルキルおよびアルコキシの炭素数1  
~6)である。本発明の実施にあつて、芳香族化  
合物以外に、上記反応性基を含有する非環式(脂  
肪族)または脂環式(非環式または環構造の炭素  
数はそれぞれ5~12)の多官能性化合物も使用  
することができる。

架橋剤(2)として好適な化合物を、後記の式(9)~  
④に示す。架橋剤としてイソフタロイルクロリド、  
テレフタロイルクロリド、ベンゼン1,3-ジスル  
ホニルクロリド、ベンゼンテトラカルボン酸クロ  
リドまたはトルエン-1,3-ジイソシアネートに  
加えて、式④の化合物も好ましい。架橋剤(2)の混  
合物も同様に使用することができる。好ましい混  
合物は、トリメソイルクロリドと、イソフタロイ  
ルクロリド、テレフタロイルクロリド、ベンゼン  
-1,3-ジスルホニルクロリド、トルエン-1,3-  
ジイソシアネートまたは2-ブチルアミノ-4,  
6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンの混合物であ  
つて、これらは合してあるいは別々に連続して適

い。少なくとも2個の反応性ハロゲン原子を含有  
するハロゲン-ジアジン類またはトリハロゲン-  
トリアジン類は好ましいハロゲン-ジもしくはト  
リアジン類の具体例であり、その誘導体、たとえ  
ば1,3,5-トリクロロトリアジン(ジクロロアル  
キルアミノトリアジン)のアルコキシまたは好ま  
しくはアルキルアミノ誘導体も好適である。好ま  
しいジイソシアネートはトルエン-1,3-ジイソ  
シアネートである。

反応性ハロゲン原子(特にクロロおよびプロモ  
)を持つトリアジンおよびジアジン(ピリミジン  
)構造を主成分とする架橋剤(2)は、たとえば1,3,  
5-トリクロロトリアジン(シアヌル酸クロリド  
)、そのジクロロアルキルアミノ誘導体(2-ブ  
チルアミノ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジ  
ン)、ジアルキルアミノもしくはアルコキシ誘導  
体(炭素数1~6のアルキル/アルコキシ基、直  
鎖および分枝鎖を具備)、テトラクロロもしくは  
フルオロ-クロロ-ピリミジン類、ピリミジン類  
およびそのアルキルアミノ、ジアルキルおよびア

用される。これらはたとえば、トリメソイルクロ  
リド(TMC、化合物⑩)およびベンゼン-1,3-  
ジスルホニルクロリド(BDC、化合物④)の  
混合物の一溶液(溶剤としてたとえばn-ヘキサ  
ン)から適用することができ、該溶液はたとえば  
0.3%のTMCおよび0.1~0.2%のBDCを  
含有する。また別々の溶液を連続して適用するこ  
とができる。たとえば、最初にTMCを適用し、そ  
の後にBDCまたはトルエン-1,3-ジイソシア  
ネート(TDI)を適用する。この順序の適用(最  
初にTMC、次いでBDCまたはTDIで、そ  
の逆は不適)により満足な結果が得られる。また  
化合物⑩を単独またはTMCと組合せて適用して  
も、良好な結果が得られる。

架橋剤(2)を溶解するのに用いる有機溶剤は、炭  
化水素類(ヘキサン、ヘプタンなど)、石油エー  
テル類、ナフサ、シクロヘキサン類および弗素お  
よび/または塩素を含有するハロゲン化炭化水素  
類(塩化メチレン、クロロホルム、テトラクロロ  
エタン、テトラクロロエチレンまたはトリクロロ

トリフルオロエタンなど)の中から選択されてよい。親水性ポリマーまたは膜支持体を溶解しないハロゲン化炭化水素類(炭素数1または2)を使用すべきである。架橋剤(2)の濃度は、溶液の重量に対して0.01~15重量%、好ましくは0.1~1.0重量%で選定すればよい。上述の物質と塗膜のポリマーおよびモノマーの架橋反応は、界面活性剤、およびプロトン受容体(たとえばアミン類、水酸化アルカリ金属、ピリジンおよびその2,6-ジアルキル誘導体、ホスフェート類、トリエタノールアミン、N,N-ジエチルアニリンおよびN-メチルピペリジン)の使用によつて調整することができる。

本発明の複合半透膜を製造する方法の工程(a)~(c)について、以下に例示する。工程(a)では後記式(4)のエポキシドおよびジアミノベンゼンスルホン酸(DABS)を含有するポリエチレンイミン(PEI)を塗布する。工程(b)では、ポリスルホン支持体上の2%PEI/1%DABS/0.5%の式(4)のエポキシドの塗膜に、トリメソイルク

び

(4)反応性基の加水分解に基づく架橋剤(2)からの電荷によつてもたらされる。

上記4つの内、後の3つが重要であるが、それらが最小部に集中するからである。モノマー化合物が無いあるいは比較的わずかな量で存在する場合、親水性ポリマーのイオン電荷が重要である。

工程(c)の反応(乾燥)は広範囲の温度で、好ましくは約70~130℃の温度で約5~30分にわたつて行うことができる。個々の工程(a)/(b)、(b)/(c)および(c)/(d)間に、排水工程(常温の水で)を一般的に適用することができる。

工程(c)の後、必要に応じて得られる膜を少なくとも二官能性の架橋剤(3)の水溶液で処理する工程が可能である。この工程(d)は、膜全体を更に安定化せしめたり、なお未反応のモノマー化合物を塗膜(親水性ポリマー)に結合させるという点で必要かつ好適である。一般に工程(d)後の硬化

ロリド(TMC、化合物00)の0.3%ヘキサン溶液を反応させる。最上部のPEIを、ポリマー/水層におけるTMC浸透の深さまで架橋させる。工程(c)では、表面にDABSを絶えず拡散しつつ、TMCと反応させながら荷電層を形成する。DABSの代わりに、ジアミノ安息香酸(DABA)を使用すれば、拡散速度が変化し、異なる厚みの層が形成する。工程(a)および(b)は常温で行い、一方、工程(c)は70~130℃の如き高い温度で行う。

ほとんどの場合、汚れを最小化するため陰荷電の上層とすることが望ましい。これは多くの廃棄物や製品の流れが陰(有機性)アニオンを含有するという事実に基づく。他の場合には、有機性カチオンを含有するカチオン性上層を選ぶべきである。この上層の電荷は、

- (1)ポリマー層を形成する親水性塗膜ポリマーの電荷、
- (2)必要に応じてモノマー化合物の電荷、
- (3)塗膜に塗布する架橋剤(1)のイオン電荷、および

工程(e)によつて、本発明半透膜の製造法が完了する。

使用する架橋剤(3)は水溶性で、皮膜形成用親水性ポリマーおよび/またはモノマーイオン化合物の未反応基および/または架橋剤(1)と反応しうるものでなければならない。有用な架橋剤(3)は架橋剤(1)で述べたものであればよく、また架橋剤(1)として排除したもの、すなわち-COCl または-SO<sub>2</sub>Clなどのアシルハライド基を含有する芳香族架橋剤およびトリハロトリアジン類(クロロ、ブromoおよび/またはフルオロ原子含有)も含めることができる。

好ましいものは、下記の群から選ばれる官能性原子または官能基の少なくとも2個を含有する有機化合物である。すなわち、ハロゲン<sup>子</sup>原子、またはヒドロキシル基、エポキシド基、アジリジン基、アルデヒド基、イミデート基、無水カルボン酸基、カルボン酸エステル基、ハロゲン/ヒドリン基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、スルホニルハライド基、カルボン酸ハライド基、N-メ

チオール基または第3級アミノ基、または反応性多重結合(これらの 合または基は更に置換されていてもよい)、またはこれらの混合物からなる群。これらの化合物についての詳細は、前述の通りである(好ましい架橋剤(1)参照)。

工程(a)で用いる親水性ポリマー、同工程で用いるモノマーイオン化合物および工程(a)、(b)および任意工程(d)で用いる架橋剤から選ばれる種の少なくとも1つは、カチオン、両性もしくは好ましくはアニオン基またはアニオン基に転移しうる基を含有すべきである。かかる基としては、その塩形状の無機または有機酸の酸基( $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OSO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $-\text{COO}^-$ )が好ましい。カチオンとしては、たとえば $\text{K}^+$ および $\text{Li}^+$ または好ましくは $\text{Na}^+$ などのアルカリ金属カチオンであつてよい。

アニオン基に転移しうる基(アルカリ加水分解にて)は、たとえば無機もしくは有機酸またはその塩に転移したものの塩化アシル基、無水アシル基またはアシルエステル基である。

から成り、該不整塗膜は実質的に、皮膜形成用有機親水性ポリマー、およびモノマー化合物および/または架橋剤から形成された少なくとも1つの層(1)および該層の上面についたイオン基(好ましくはアニオンもしくは両性基または極性基)を含有する薄い半透界面架橋皮膜(2)からなり、上記支持体に一体に結合している。かかる本発明半透膜は上述の方法によつて製造される。

膜支持体上の不整塗膜の総厚みは約10~10000nmの範囲にあり、半透架橋薄皮膜の厚みは約1~5000nmの範囲にある。

本発明半透膜は、無機塩含有水溶液から低分子量の有機化合物を分離するのに使用される。これに対応して、かかる水性媒体から有機化合物を分離する方法も本発明の対象の一つであり、該分離法は当該複合半透膜の片側に無機塩含有水溶液を配列し、該水溶液に減圧を加えて複合半透膜で濾過し、該複合半透膜が水溶液の浸透圧よりも大きくなるようにすることから構成される。

分離すべき有機化合物の分子量範囲(本発明半

工程(a)~(d)から成る製造法によつて得られる半透膜は、性能および安定性に良好であることが認められる。これらの膜はイオン(アニオン、カチオン、両性)基または少なくともOH基などの極性基を含有する。

この任意工程(d)は周囲温度(約15~30℃)で行うが、この後通常の工程、たとえば水性媒体中の浸漬工程、乾燥工程および必要に応じて40~140℃、好ましくは75~140℃、最も好ましくは90~120℃の高温の硬化工程(e)により、膜を後処理することができる。

任意工程(d)の架橋剤(3)は通常、溶液(懸濁液)の全重量に対して、0.1~10重量%、好ましくは0.5~10重量%の架橋剤を含有する水溶液(懸濁液)から適用される。

前述の通り、本発明製造法に従つて得られる複合半透膜は本発明対象の一つである。

本発明に係る、無機塩含有水溶液から低分子量の有機化合物を分離するのに好適な半透膜は、膜支持体および該支持体の片面に形成した不整塗膜

透膜の締切レベル)は、約300以下、好ましくは約150~300であつてよい。

半透膜処理(逆浸透)に付す水溶液に存在する無機塩は、ハロゲン化アルカリ金属または硫酸アルカリ金属(たとえば塩化ナトリウムや硫酸ナトリウム)などのアルカリ金属塩が好ましい。

本発明半透膜は膜分離法、特に逆浸透法に極めて好適である。かかる半透膜は平板および好ましくは管状膜として製造し、対応する分離装置(たとえばモジュール)で使用することができる。それらは、低分子量の有機化合物に対する優れた阻止率、良好な流量特性、優れた柔軟性、および化学的および/または生物的崩壊に対し圧縮抵抗などの高い総合安定性を有する。

本発明半透膜は特に、化学反応溶液または廃水から低分子量の有機化合物を回収するのに有用である。これらの有機化合物は再使用するか、あるいは毒性または危険がある場合廃棄することができる。

本発明半透膜の分離効果(阻止率)は、以下の

手順で測定することができる。すなわち、表面積 1.3 cm<sup>2</sup> の円形膜を焼結ステンレス鋼円板に載せ、これをステンレス鋼製の円筒状セルに使用する。試験すべき物質を濃度  $C_1$  [物質 (g)/溶液 (g)] で含有する 150 ml の被試験水溶液を円筒鋼の膜へ導入し、窒素を用いて 40 パール圧に付す。水溶液を磁気攪拌する。膜の外側に集まる液体を調べ、その被試験物質の含有量 (濃度)  $C_2$  を測定し、実験の開始から各 5 ml の 3 試料を採取する。一般に、膜を流通する量と 3 試料の組成は一定である。阻止率 (R) は下記式を用いてその値を算出することができる。

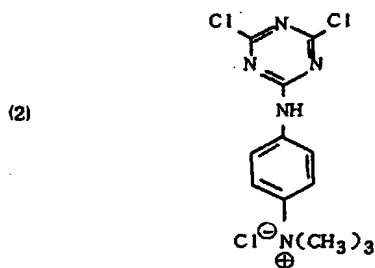
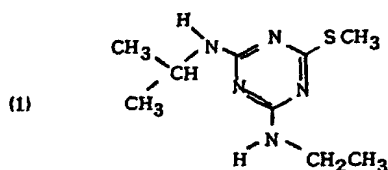
$$R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 (\%)$$

面積および時間単位当りの膜を通過する物質の量 (流量)  $F$  は、下記式から算出される。

$$F = V \cdot S^{-1} \cdot t^{-1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V : \text{容量} \\ S : \text{膜表面積} \\ t : \text{時間} \end{array} \right.$$

透膜製造法の反応成分として使用する。



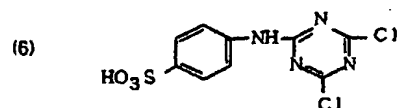
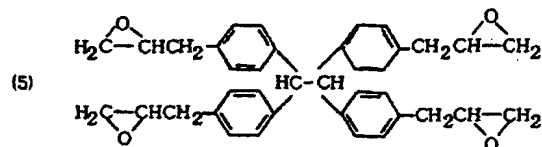
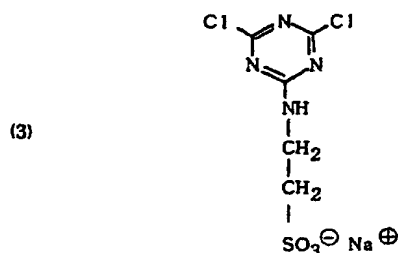
$F$  は  $m^3/m^2 \cdot d$  単位 (すなわち立方メートル/平方メートル (膜面積)/日)、あるいは  $l/m^2 \cdot h$  単位 (すなわちリットル/平方メートル (膜面積)/時間) で表示される。

上記平板膜の測定以外に、長さ 60 cm および外径 1.4 cm の管状膜の測定も行う。この場合、管状膜をステンレス鋼製の多孔管に挿入する。

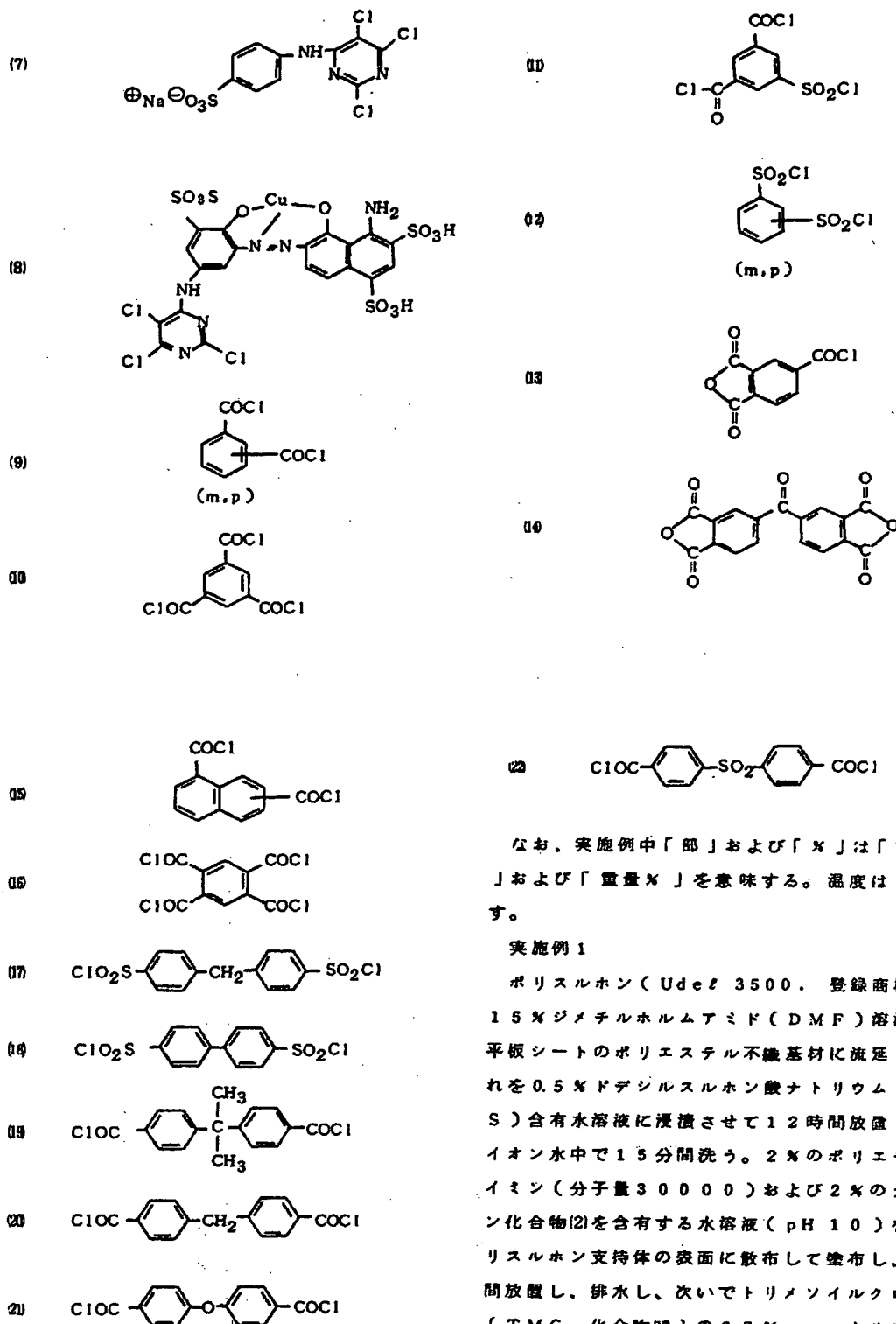
全体をポリカーボネート製の管に入れる。外側のポリカーボネート管と鋼多孔管の間に、膜からの流出物が存在する。乱流または層流の水溶液流を加圧下で加える。流速を 10~15 l/分の一定に保持する。阻止率 (R) および流量 (F) を、上記平板膜の場合と同様な方法で算出する。

低分子有機化合物の一例として、式 (1) のトリアジン誘導体を 100 ppm 単独溶液またはこれに 10% NaCl を存在させた溶液で用いる。更に、塩通過を試験するため、1% NaCl、10% NaCl または 1% 硫酸ナトリウム溶液を使用する。

以下に示す実施例において、試験溶液に下記化合物 (1) を使用する。また下記化合物 (2)~(6) は、半







なお、実施例中「部」および「%」は「重量部」および「重量%」を意味する。温度は℃で示す。

#### 実施例 1

ポリスルホン (Udel 3500, 登録商標) の 15% ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液を、平板シートのポリエステル不織基材に流延し、これを 0.5% ドデシルスルホン酸ナトリウム (SDS) 含有水溶液に浸漬させて 12 時間放置し、脱イオン水中で 15 分間洗う。2% のポリエチレンイミン (分子量 30000) および 2% のカチオン化合物 (2) を含有する水溶液 (pH 10) を、ポリスルホン支持体の表面に散布して塗布し、1 分間放置し、排水し、次いでトリメソイルクロリド (TMC、化合物 10) の 0.3% n-ヘキサン溶液を被覆する。1 分後過剰のヘキサン溶液を排出し、膜を 115℃ のオーブンに 10 分間入れて熱処理

する。得られる半透膜は、ポリスルホン支持体および該支持体上に形成したアニオン帯電面を有するカチオン帯電塗膜から成る。半透膜を周囲条件下で12時間静置後試験に供する。

100 ppm の試験化合物(1)および10%の塩化ナトリウムを含有する水溶液(試験溶液)に対して、 $939 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$  の流量と各96%および16%の阻止率が得られる。室温(20~25℃)および40バールの加圧下で試験を行う。なお、以下の全ての実施例において同条件を採用する。

100 ppm の化合物(1)単独の水溶液の流量は $2208 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ 、阻止率は99.2%である。

1%硫酸ナトリウム溶液および1%塩化ナトリウム溶液に対する阻止率は、同条件下でそれぞれ61%および70%である。

#### 実施例2

2%のPEI、2%のカチオン化合物(2)および1%のジアミノベンゼンスルホン酸(DABS)を含有する水溶液を用い、TMC(n-ヘキサノ

流量： $2035 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$

阻止率：上述の試験溶液(100 ppm の化合物(1)/10%塩化ナトリウム)を用いたときの、化合物(1)および塩化ナトリウムに対してそれぞれ90%および60%

次に小分子膜との阻止率/流量性能比較を下記表1に示す。試験は室温および40バール圧力下で行う。流量： $\text{l/m}^2 \cdot \text{d}$ 、阻止率：%

表 1

膜	溶 質			
	化合物(1) 100 ppm 流量/ 阻止率	ニトロトルエ ンスルホン酸 100 ppm 流量/ 阻止率	NaCl 1% 流量/ 阻止率	NaCl 10% 流量/ 阻止率
本発明 (実施例2)	3840/99.2	900/92	3968/46	1425/5
US特許第 4259183号の 実施例2	4200/40	1300/76	5600/56	1360/3
EP特許出願第 56175号の 実施例1	3210/32	—	4410/14	2656/10

ール溶液)処理を行う以外は、実施例1と同様に実施する。

100 ppm の化合物(1)および10%の塩化ナトリウムを含有する水溶液に対して、 $1968 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$  の流量と各95%および10%の阻止率が得られる。

100 ppm の化合物(1)溶液および1%塩化ナトリウム溶液に対して、阻止率はそれぞれ99.2%および46%、流量はそれぞれ $3840 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$  および $3968 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$  である。

DABSの添加によつて、流量を増大し、塩化ナトリウムに対する阻止率を低下することが重要である。

1%硫酸ナトリウム水溶液に対する阻止率は40%で、これは塩化ナトリウムに対する阻止率より少し低いか、あるいはほぼ同程度のものである。

試験は実施例1に示す条件下で行う。

DABSの代わりに1%のジアミノ安息香酸(DABA)を用いた場合、得られる半透膜の試験結果は以下の通りである。

US特許第4259183号の実施例2の半透膜は、ピペラジンおよびトリメソイルクロリドの膜をポリスルホン支持体上に形成して製造する。

EP特許出願第56175号の実施例1の半透膜は、PEI(MW70000)およびトリメソイルクロリドの膜をポリスルホン支持体上に形成して製造する。

表1の結果から、低分子有機化合物に対する阻止率能に関して本発明半透膜が優れていることが明らかである。

#### 実施例3

1%のPEI、1%のDABSおよびカチオン化合物(2)に代わる0.5%のアニオントリアジン系架橋剤(化合物(3))を含有する水溶液を用いて、実施例1と同様に実施する。

得られる半透膜の試験結果として、実施例1に準ずる試験溶液の流量は $1568 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$  で、塩化ナトリウムおよび化合物(1)に対する阻止率はそれぞれ15%および96%である。

#### 実施例4

DABSの代わりに同量のDABAを用いて、実施例3と同様に実施する。

得られる半透膜は、流量 $2073 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ 、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率それぞれ92%および13%を示す。試験溶液は実施例1と同じ。

#### 実施例5

1%のPEI、1.0%のDABSおよび0.5%の非イオンエポキシド(4)を含有する水溶液を用いて、実施例3と同様に実施する。

得られる半透膜は、流量 $1344 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ 、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率それぞれ96%および12%を示す。塩のない有機溶質に対する阻止率は99.6%で、流量 $2457 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ 、そして1%塩化ナトリウム水溶液の場合はそれぞれ40%と $2496 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ である。試験溶液は実施例1と同じ。

#### 実施例6

1%のPEI、1%のDABSおよびエポキシド(4)に代わる0.25%のエチルアミノ-2,6-ジ

#### 実施例8

TMCの代わりに2-ブチルアミノ-4,6-ジクロロトリアジンの1%*n*-ヘキサン溶液を用いて、実施例1と同様に実施する。実施例1の試験溶液を用いた場合、得られる半透膜の流量は $1200 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ95%および8%である。

#### 実施例9

実施例1の方法において管状膜を製造するため、ポリスルホン溶液をポリエステル不織のらせん状に巻いた管に流延し、得られる管状膜を試験に供する。実施例1の試験溶液を用いた場合、流量は $1268 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ90%および15%である。

#### 実施例10

本例では、2つのポリマー層を支持体に塗布形成する。最初の層は過剰のカチオン基を含有し、第2の層は過剰のアニオン基を含有し、更に架橋

クロトリアジンを含有する水溶液を用いて、実施例5と同様に実施する。

実施例1の試験溶液を用いた場合、得られる半透膜の流量 $960 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ97%および19%である。

#### 実施例7

3%のPEIおよび5%のカチオン架橋剤(2)を用いて、実施例1と同様に実施する。各種の溶質を水に溶解した場合の試験結果を下記表2に示す。この結果から、驚くべきことに硫酸ナトリウムに対する阻止率の低いことが認められる(試験条件: 40バール、20~25℃)。

表 2

溶 質	流量( $\text{l/m}^2 \cdot \text{d}$ )	阻止率(%)
1%塩化ナトリウム	1336	60
1%硫酸ナトリウム	1342	45
化合物(1) (MW227)	1693	98
ニトロトルエンスルホン酸	837	90

されている。実際には、実施例1のポリスルホン支持体を用意し、これに2%のPEIおよび5%のカチオン架橋剤(3)を含有する水溶液を塗布し、15分間排水し、次いで1%のPEI、0.5%のエポキシド(4)および1%のDABSを含有する水溶液を塗布し、1分間排水し、これを0.3%TMC/*n*-ヘキサン溶液中で2分間浸漬せしめ、5分間排水し、115℃のオーブンに10分間入れる。周囲条件で12時間静置後、半透膜を試験に供する。実施例1の試験溶液を用いた場合、半透膜の流量は $1800 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ98%および8%である。

#### 実施例11

1%のDABSの代わりに0.5%のDABA、およびエポキシド(4)の使用量0.5%の代わりに0.1%を用いて実施例5に準じ、実施例9と同様な管状膜を製造する。115℃で10分乾燥後、0.5%の化合物(6)および0.5%のエポキシド(4)を含有する水溶液に膜を10分間浸漬させ、室温で12

時間排水する。実施例1の試験溶液を用いた場合、得られる管状膜の流量は $820 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ96%および16%である。

#### 実施例12

化合物(6)の代わりに化合物(2)を用いて、実施例11と同様に実施する。膜を10分間排水し、次いで115℃で10分乾燥する。膜を実施例11と同様に試験したところ、流量 $500 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ99%および15%である。

#### 実施例13

塗布溶液にDABAを用いずに、実施例11と同様に実施する。実施例1の試験溶液を用いた場合、得られる膜の流量 $750 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ94%および14%である。

#### 実施例14

塗布溶液にDABAを用いずに、実施例12と同様に実施する。実施例1の試験溶液を用いた場

続ける以外は、実施例11に準じて実施例9と同様な管状膜を製造する。

実施例1の試験溶液を用いた場合、得られる管状膜の流量は $1010 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ99%および15%である。

#### 実施例17

0.2%のベンゼン-1,3-ジスルホニルクロリドの代わりに0.2%のベンゼン-1-スルホニルクロリド-3,5-ジカルボキシルクロリドを用いて、実施例15と同様に実施する。

実施例1の試験溶液を用いた場合、得られる膜の流量は $1220 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ98.6%および17%である。

また、TMCの代わりにベンゼン-1-スルホニルクロリド-3,5-ジカルボキシルクロリド(0.3% n-ヘキサン溶液)を用い、実施例11に準じ膜を形成した場合、以下に示す結果が得られる。

合、得られる膜の流量 $511 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ97%および14%である。

#### 実施例15

TMC単独に代えて0.3% TMCおよび0.2%のベンゼン-1,3-ジスルホニルクロリド〔化合物(2)〕を含有するn-ヘキサン溶液を用い、実施例11に準じて実施例9と同様な管状膜を製造する。

実施例1の試験溶液を用いた場合、得られる管状膜の流量は $1260 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ98%および18%である。

100 ppmの化合物(1)単独を含有する試験溶液では、流量 $2300 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ 、阻止率99.8%であつた。

#### 実施例16

TMC工程および排水の後に、トルエン-1,3-ジイソシアネート(TDI)の0.3% n-ヘキサン溶液に2分間膜を入れてから、残りの工程を

流量： $833 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$

阻止率：化合物(1)に対して95%

塩化ナトリウムに対して21%

なお、試験溶液および条件は実施例1と同じ。

#### 実施例18

(a)1%のPEI、1%のDABSおよびカチオン化合物(2)に代わる0.5%のアニオンジアジン系架橋剤〔化合物(7)〕を含有する水溶液を用いて、実施例1と同様に実施する。

得られる膜は、実施例1と同じ試験溶液の流量が $946 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率がそれぞれ98%および14%である。

またスルファニル酸の1%溶液を試験した場合の結果は、流量が $2000 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ で、阻止率が99%であつた。

(b)DABSの代わりにDABAを用い、TMCの加熱または硬化工程をしてから後処理を行う以外は、上記(a)の操作に準じて膜を製造する。この後処理工程では、0.5%の化合物(4)および0.5

% の化合物(7)の水溶液 (pH 10) に膜を浸漬させた後、膜を2秒間排水し、115℃のオーブンに15分間入れる。室温で12時間静置後に試験に供した所、実施例1の試験溶液の流量は2200  $\ell / m^2 \cdot d$  で、化合物(1)に対する阻止率は99.6%であつた。

スルファニル酸(これを1%含有する試験溶液使用)に対する阻止率は99.5%であつた。

#### 実施例 19

後処理工程においてジアジン化合物(7)の代わりに化合物(8)を用いて、実施例18(b)と同様に実施する。

実施例1の試験溶液を用いた場合、得られる膜の流量は1420  $\ell / m^2 \cdot d$  で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ96%および19%である。

#### 実施例 20

TMCの代わりに化合物(8)を用いる以外は、実施例18(b)の操作に準じる。実施例1の試験溶液を用いた場合、得られる膜の流量は619  $\ell /$

$m^2 \cdot d$  で、化合物(1)および塩化ナトリウムに対する阻止率はそれぞれ96%および19%である。

なお、化合物(8)の代わりに化合物(9)~(13)および(17)~(22)を用いても、同等な性能を有する本発明半透膜を製造することができる。

特許出願人 アリゲナ・アクチエンゲゼルシャフト  
代理人 弁理士 青山 稔 外1名

第1頁の続き

②発明者 リューベン・コトラロ イスラエル国リシヨン・レジオン、ハコベシュ・ストリート 11番